



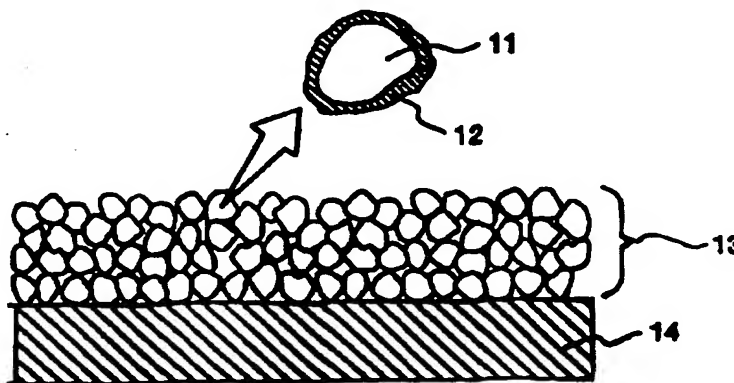
PCT

特許協力条に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類</p> <p>C09K 11/00, 11/08, 11/56, 11/78, G09F 13/20, H01J 29/20, H05B 33/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/09353</p> <p>(43) 国際公開日 1996年3月28日 (28.03.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01795</p> <p>(22) 国際出願日 1995年9月11日 (11.09.95)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <p>特願平6/224500 1994年9月20日 (20.09.94) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</p> <p>株式会社 日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]</p> <p>〒101 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>椎木正敏 (SHIUKI, Masatoshi) [JP/JP]</p> <p>〒208 東京都武蔵村山市中央3丁目11番地 Tokyo, (JP)</p> <p>外山 久 (TOYAMA, Hisashi) [JP/JP]</p> <p>〒185 東京都国分寺市西恋ヶ窪4丁目14番地6 Tokyo, (JP)</p> <p>松清秀次 (MATSUKIYO, Hidetsugu) [JP/JP]</p> <p>〒350-11 埼玉県川越市四都野台13番地8 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 高橋明夫 (TAKAHASHI, Akio)</p> <p>〒103 東京都中央区日本橋茅場町二丁目9番5号</p> <p>日進ビル 日東国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国</p> <p>CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: PHOSPHOR, AND CATHODE-RAY TUBE AND DISPLAY USING THE SAME

(54) 発明の名称 蛍光体およびそれを用いた陰極線管および表示装置



BEST AVAILABLE COPY

## (57) Abstract

The current coefficient and saturation brightness of a phosphor is increased by coating the surfaces of phosphor particles (11, 21, 41) constituting a powdered phosphor with layers (12, 22, 42), preferably composed of phosphor, of 5  $\mu\text{m}$ , or less in thickness. A cathode-ray tube using this phosphor has a high luminance and/or a high resolution. If the above phosphor contains phosphor particles covered with electrically conductive phosphor and is used for an electroluminescence element or a fluorescent character display tube, the lifetime and stability are improved.

(57) 要約

粉末状蛍光体を構成する各蛍光体粒子本体（11、21、41）の表面を厚さ5 $\mu$ m以下の被覆層（12、22、42）特に蛍光体層で被覆することにより、蛍光体の電流係数を高め輝度飽和を少なくすることができる。この蛍光体を用いた陰極線管は高輝度および／もしくは高解像度を有する。また、上記被覆層が電気伝導性である上記蛍光体をエレクトロルミネッセンス素子あるいは蛍光表示管に用いると寿命、安定性が向上する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	EE	エストニア	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SG	シンガポール
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SI	スロベニア
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SK	スロバキア共和国
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	SN	セネガル
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー		スラヴィア共和国	SZ	スワジランド
CA	カナダ	IE	アイルランド	ML	マリ	TD	チャド
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CF	コンゴ	JP	日本	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	KE	ケニア	MW	モザンビーク	TM	トルクメニスタン
CI	コート・ジボワール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	MX	メキシコ	TR	トルコ
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CN	中国			NL	オランダ	UG	ウガンダ
CZ	チェコ共和国			NZ	ニュージーランド	US	米国
						UZ	ウズベキスタン共和国
						VN	ベトナム

## 明 細 書

蛍光体およびそれを用いた陰極線管および表示装置

## 技術分野

- 5      本発明は、蛍光体、特に表示装置の発光を供する蛍光膜に関し、またこの蛍光膜を用いた表示装置、特に陰極線管、エレクトロルミネッセンス素子および蛍光表示管に関する。さらにまた、本発明は、自ら光を提供する発光型の表示装置、特に情報映像装置およびシステムに関する。

## 10    背景技術

- 投射型および直視型の陰極線管の高精細化技術は、今後の高精細テレビ（以下HDTVと略す）放送の実施に対し必須である。また陰極線管の特性向上は、現行放送におけるテレビあるいはビデオディスプレイとしても強く望まれている。特に大型映像表示装置として用いる投射型陰極線管は、解像度の向上、視野角の拡大化が必要とされている。これら  
15    高精細化、高解像度化は、陰極線管の画面輝度を低下させるため、蛍光体の効率向上が必要となる。また、このような高精細化、高解像度化は、陰極線管以外の発光型表示装置、例えばエレクトロルミネッセンス素子および蛍光表示管においても、当然、必要とされるようになって来た。

- 20    投射型用陰極線管に関する従来技術は、「信学技報，CPM93-32（1993），第1-6頁」および「ジャーナルオブルミネッセンス，48・49（1991），第43-48頁」に記載されている。

    投射型用陰極線管の輝度の向上は、主に蛍光体の粒径拡大と蛍光膜の厚膜化により行なわれてきた。しかしこのような膜厚では、第9図に示

5

15

20

25

また、このような特性は直視型陰極線管の緑色蛍光体（ZnS：Cu）にも共通した問題である。直視型陰極線管も、画面の大型化および高精細化に伴い蛍光体に対する単位面積当りの励起密度が増加している。画面が大型化すると、電子線の走査するライン幅が広くなり、そのため、各発光点でみると電子ビームの滞在時間が短くなり、実質的な励起時間が短く、すなわち輝度が低くなる。大型画面では、この輝度の低下する分を補うように励起電流量を高め、蛍光体の励起を強めることになる。輝度の改善の一手法として、一部では投射型陰極線管と同様に蛍光体粒子の粒径の拡大化が行なわれているが、解像度の低下あるいは画面のザラツキ感が高まり画面の均一性の低下を招いてしまう。蛍光体粒子の粒径を大きくすると、i) 蛍光体粉末の粒子の結晶品質が改善される、ii) 発光中心が拡散する、およびiii) 比表面積の低下により表面欠陥の影響が少なくなる、ことにより粉末微結晶の品質が向上し、蛍光面の輝度が向上する。

以上述べたところから分かるように、更なる輝度向上を実現するには、本質的な問題である電流係数の改善が必要となってきた。

このように、解像度および輝度の低下に共通する基本的原因は、電流係数 $\gamma$ の低下である。この電流係数 $\gamma$ をより高くすることが陰極線管の輝度、解像度の向上に最も有効である。

電流係数 $\gamma$ は、無次元であり、蛍光面の輝度 $B$ が電子線照射による照射電流密度 $I_k$ の $\gamma$ 乗に比例するとしたときの指数 $\gamma$ で示される。この関係を式で示すと

$$B \propto I_k^\gamma \quad \text{となる。}$$

上記従来技術は、電流係数 $\gamma$ の改善を行わず、蛍光体の粒径拡大で輝度向上を行ってきた。このため、解像度を低下させずに、輝度の更なる向上を行うことについては、十分に配慮されていなかった。これらのこ

とから、電流係数の低下を抑えて高解像度を実現できる蛍光体材料および陰極線管、さらに自発光型の表示装置が望まれていた。

#### 発明の開示

- 5      本発明の目的は、上記従来技術の難点を解消し、高輝度および／もしくは高解像度を得られる蛍光体を提供することにある、またこの蛍光体を用いた高輝度および／もしくは高解像度の得られる蛍光膜を提供することにある、更にこの蛍光膜を用いた高輝度および／もしくは高解像度の得られる表示装置特に陰極線管を提供することにある。
- 10      上記目的を達成するため、本発明の蛍光体は、粉末状蛍光体を構成する各蛍光体粒子本体（必要に応じて付活剤を添加している）の表面を、厚さ  $5 \mu\text{m}$  以下の被覆層で被覆してなるものである。
- 15      蛍光体粒子を被覆する被覆層は i) 被覆されている蛍光体粒子本体と同じ材料、ii) その蛍光体粒子本体の付活剤および共付活剤の一つのみを含み母体材料はその蛍光体粒子本体と同じ材料、iii) その蛍光体粒子本体の母体材料と同じで付活剤および共付活剤の含まれない材料、iv) その蛍光体粒子本体の母体材料を構成する少なくとも 1 元素、のいずれかからなるものとする。ここで母体材料とは、蛍光体を構成し、付活剤、共付活剤を添加していない材料を言う。
- 20      また、上記の i)、ii) あるいは iii) で示される材料からなる被覆層の外側に、高耐性膜として、例えば非発光性薄膜特に  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のような酸化膜を形成して、二重の表面被覆層としてもよい。
- 25      蛍光体粒子の表面を被覆する被覆層の厚さは  $5 \mu\text{m}$  以下とし、より好ましくは  $1.5 \mu\text{m}$  以下、もっとも良好な厚さは  $0.5 \mu\text{m}$  以下とする。
- 25      被覆層の厚さが  $5 \mu\text{m}$  を超えると、入射電子線の蛍光体粒子中心部への侵入量が著しく低下して好ましくない。因に、電子線の加速電圧が 25

— 30 kV の場合、被覆層および蛍光体への電子線の侵入距離は 3 — 5  $\mu\text{m}$  である。また、被覆層の形成時間を 1 時間以下とすると、被覆層の厚さは通常 1.5  $\mu\text{m}$  以下である。被覆層の厚さの低限は特に存在せず、健全な原子層が形成されていればよく、被覆膜形成技術が進歩すると、

5 厚さの低限は低くなる。

被覆層を含む蛍光体粒子の粒径は、従来通りでもよいが、表示装置の高解像度化、高精細化のために粒径は 8  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、5  $\mu\text{m}$  以下にするのがもっとも好ましい。粒径の低限は 1  $\mu\text{m}$  とする。その理由は、蛍光体粒子を積層して蛍光膜を形成する際の最適の層数が

10 3 ～ 4 層であるため、蛍光膜の膜厚を電子線の侵入距離の低限 (3  $\mu\text{m}$ ) 以上とするには 1  $\mu\text{m}$  以上の粒子径とする必要がある。但し、この粒径の低限は、電子線の加速電圧が 25 ～ 30 kV の場合であり、加速電圧の増減あるいは電子線励起以外の用途では多少変化することがある。

蛍光体粒子の材料は ZnS : Ag, Al, ZnS : Ag, Cl, ZnS : Ag, Ga, ZnS : Cu, Al, ZnS : Cu, Cl が代表的である。一般に母体材料として ZnS を用いる場合には付活剤 (アクセプタ) として、Cu, Ag, Au, Na および K なる群より選択した少なくとも 1 元素、共付活剤 (ドナー) として Al, Ga, In, Cl, I および Br なる群より選択した少なくとも 1 元素を添加する。また、付

20 活剤として Tb, Tm, Sm, Ce および Mn の少なくとも 1 元素を添加する場合もある。共付活剤は添加しない場合もある。母体材料として希土類元素の酸化物を含む材料を用いる場合には付活剤として、Eu, Tb, Tm, Ce および Mn からなる群より選択した少なくとも 1 元素を添加する。

25 上記のように構成した本発明の蛍光体は、加速電圧 25 kV 以上の条件で電子線を照射して測定した電流係数  $\gamma$  の値が、電流密度 (照射電流

を電子線照射面積で割った値を電流密度とする) が  $15 \mu A/cm^2$  では、  
0.70 以上より好ましくは 0.75 以上、電流密度が  $75 \mu A/cm^2$   
では、0.65 より高くより好ましくは 0.70 以上である。本発明に  
5 数  $\gamma$  の値は、通常 1 未満である。電流係数  $\gamma$  の値が上記下限値未満であ  
ると、高輝度および/もしくは高解像度を得るという本発明の目的を達  
成できなくなる。

上記本発明の蛍光体を基板上に蛍光膜として形成して用いる場合、高  
解像度を得るには、その蛍光膜の厚さを  $30 \mu m$  以下、より好ましくは  
10  $25 \mu m$  以下とすることが望ましい。但し、必要とする輝度の得られる  
厚さは必要である。本発明の蛍光体は、前述のように、輝度が高いので、  
それを用いた本発明の蛍光膜の厚さを従来より薄くして、解像度を高め  
ることができる。

さらに、上記本発明の蛍光膜を、表示装置特に陰極線管の発光膜とし  
15 て用いることにより、自発光型の高輝度および/もしくは高解像度の表  
示装置特に陰極線管を得ることができる。

従来の蛍光体の電流特性（蛍光体の照射電流密度に対する発光強度の  
関係）61 と本発明の蛍光体の電流特性 62, 63 を第 6 図に示す。第  
6 図に示すとおり、本発明によれば電流係数  $\gamma$  の高い蛍光体を実現でき  
20 る。第 6 図については、後述の実施例の説明においてさらに言及する。

このように、本発明の蛍光体の電流特性がすぐれているのは、蛍光体  
粒子の欠陥によるトラップ準位の密度が、蛍光体粒子を被覆層で被覆す  
ることにより低減したためと推察できる。従来の蛍光体の熱発光スペク  
トル 51 と本発明の蛍光体の熱発光スペクトル 52 を第 5 図（後述の実  
25 施例で詳しく説明する）に示す。すなわち、第 5 図の熱発光スペクトル  
は、 $100^\circ C$  以上の温度に現れる蛍光体粒子の欠陥準位の密度が、蛍



光体粒子の表面を被覆層で被覆することにより低減していることを示している。これは、蛍光体粒子の表面にある構成元素欠陥を被覆膜で潰すことを意味し、欠陥の修復作用と言える。

すなわち、本発明の蛍光体は、蛍光体粒子本体に添加した、発光中心  
5 となる付活剤および共付活剤としてのアクセプタとドナーのペアの発光ピーク波長をモニター波長とし、紫外線励起の後に室温から昇温しながら測定した熱発光スペクトルにおける100℃以上の熱発光強度が、室温付近に現れる最初のピーク強度の1/3以下である。

このような蛍光体粒子の表面にある欠陥を修復する被覆層の構成材料  
10 は、原理的には単元素でもよいことになる。但し、安定性を高めるため、被覆層には薄膜を用いる。また、この薄膜は、低温で形成する低欠陥膜とするのがよい。

このように、本発明においては、このような欠陥によるトラップ密度の低減が一つの要因として働き、電流係数の高い蛍光体を得ることが  
15 できる。

この電流係数の高い蛍光体を用いることで、高輝度で高精細な陰極線管並びに自発光型の表示装置を実現することができる。また、被覆層が電気伝導性の本発明の蛍光体を用いると寿命・安定性にすぐれたエレクトロルミネッセンス素子、蛍光表示管を得ることができる。

20 なお、蛍光体粒子本体の発光スペクトルを被覆膜で吸収しないことが望ましい。これは、被覆膜の発光スペクトル特にその主波長を、蛍光体粒子本体の発光スペクトル特にその主波長と同一か又は、高エネルギー側（すなわち短波長側）にすることにより実現できる。そのため、蛍光体の母体中に添加する発光中心の濃度が、被覆膜となる蛍光体薄膜中より  
25 り蛍光体粒子本体中の方が高くなるとよい。具体的には、蛍光体中の付活剤および共付活剤の濃度（ZnSの場合はAg、Cu、Al等、特に

A 1 の濃度) を、被覆膜より蛍光体粒子本体の方を高くする。しかし、このように、蛍光体粒子本体の発光スペクトルを被覆膜で吸収しないようにすることは、本発明における必須の要件ではない。

5 蛍光体粒子の表面への被覆層あるいは蛍光体薄膜の被覆は、従来の蛍光体の粒径を小さくすることで生じる発光効率の低下も抑制でき、電流係数が高い小粒子蛍光体も実現できる。よって電流係数の高い膜厚の薄い蛍光膜が実現でき、輝度の高い高解像度の投射型および直視型の陰極線管を実現できる。また、従来の粒子径を持つ蛍光体に対しても、本発明を適用することでさらに電流係数の高い蛍光体ができ、輝度の高い陰極線管および表示装置を提供することができる。

10 本発明の蛍光体は薄膜を蛍光体粒子本体上に形成しているので表面が析出膜面となり、表面薄膜のない場合に比較して表面が粗くなる。また、本発明の蛍光体はSEM（走査型電子顕微鏡）により表面薄膜の存在を確認できる。

15

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の蛍光体の構造を示す概略断面図、

第2図は本発明の一実施例における表面被覆された蛍光体粒子を示す断面図、

20 第3図は本発明の幾つかの実施例において用いた化学気相成長法により表面被覆する装置を説明する概略図、

第4図は本発明の他の実施例における表面被覆された蛍光体粒子を示す断面図、

25 第5図は本発明の蛍光体と従来の蛍光体の熱発光スペクトルを示すグラフ、

第6図は本発明の蛍光体と従来の蛍光体の電流特性を示すグラフ、

第7図は蛍光膜スクリーンを有する陰極線管を示す概略断面図、

第8図は従来の陰極線管に用いている3原色蛍光体の各電流特性を示すグラフ、

第9図は従来の蛍光体を用いた蛍光膜中における光の散乱軌跡を示す

5 概略説明図、および

第10図は本発明の他の幾つかの実施例において用いたスパッタリング法により表面被覆する装置を説明する概略図である。

発明を実施するための最良の形態

- 10 高解像度化に有効な小粒子径の蛍光体をより高効率化するためには、小粒子化に伴う非発光センタの濃度の増加を低減する必要がある。その一つとして、小粒子化による比表面積の増加で表面欠陥が増加しトラップ準位の密度が上がり、このため非発光センタの濃度も増加して輝度低下の主因となるため、この表面欠陥を低減することが望ましい。従来の
- 15 粒子径の蛍光体においても、表面欠陥が存在するため同様に低減することが望ましい。そこで本発明においては、合成した蛍光体粒子の粒子表面に蛍光体薄膜のような所望の被覆層を被覆し表面欠陥の生成を防止した。第1図の上部は、蛍光体粒子本体の表面を被覆した蛍光体の概略断面図を示す。例えば直径5 - 8  $\mu\text{m}$ の蛍光体粒子本体11の表面に被覆
- 20 層12を形成し被覆する。蛍光体薄膜のような被覆層は、気相成長法のような薄膜形成法により単独に形成したとき、その材料の本来の真密度の70%以上の密度を得ることができ、外部からのエネルギー照射に対しても強い（粉体を充填して得られた材料の密度は70%に達しない）。そして、表面欠陥の低減および結晶品質の改善を行う。第1図の下部に
- 25 示すように、更にこれら蛍光体を用いて、光を提供するための例えば厚さ25  $\mu\text{m}$ の蛍光膜13を任意の基板14上に形成し、表示装置の発光

部に用いる。以下、本発明の蛍光体、直視型陰極線管、投射型陰極線管、自発光型表示装置について実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例 1

本実施例では、蛍光体粒子 11 の合成後に化学気相成長法 (MOCVD 法) による蛍光体薄膜 12 による表面被覆を試みた。ここで用いた蛍光体は、ZnS にドナーとして Al (250ppm) とアクセプタとして Ag (500ppm) を添加した青色発光の ZnS : Ag, Al 蛍光体で、平均粒径が約  $1.1 \mu\text{m}$  である。この核となる蛍光体粒子の表面に、MOCVD 法により ZnS : Ag, Al 薄膜 (Al=250ppm, Ag=500ppm) を約  $3 \mu\text{m}$  の厚さに形成し表面被覆蛍光体を作製した。また蛍光体の母体中に添加する発光中心の濃度が、蛍光体薄膜中より蛍光体粒子本体中を高くするのが望ましくこのようにすることで、蛍光体薄膜の発光スペクトルを蛍光体粒子本体の発光スペクトルと同一か高エネルギー側に移動することができ蛍光体粒子本体の発光スペクトルを被覆膜で吸収しない組合せとすることができる。これにより、電流係数の高い蛍光体の色純度を低下させず使用することができる。

次に、具体的な表面被覆蛍光体の作製法について説明する。まず、本実施例では、蛍光体粒子の合成後に化学気相成長法による表面被覆を試みた。本発明は、如何なる方法で合成した蛍光体でも適用することができる。

以下に本実施例で用いた蛍光体の製造方法を説明する。まず ZnS 粉末に付活剤 Ag の原料として Ag の硝酸塩など Ag を含む塩を適量加える。さらに共付活剤として Al あるいは Cl を加える。本実施例での Ag 付活量は、ZnS 母体 1 g に対して Ag として  $500 \mu\text{g}$  とし、Al の付活量は Ag 付活量に対して原子数比で 2.0 倍とした。ここでは、融剤となるハロゲン化アルカリなどの低融点化合物を加えていない。融

剤を用いない方が電流係数向上の効果が高くなるためである。こうして得られた蛍光体原料混合物を硫化雰囲気中で合成する。硫化剤としては硫黄粉末や二硫化炭素のような固体あるいは液体の硫黄原料を用いても良いが、ここでは硫化水素ガスを用いて、合成時間を2時間とした。このとき、合成温度を1200℃に設定し六方晶ZnS蛍光体を得た。

本実施例では、こうして得られた蛍光体粒子を表面被覆蛍光体の核としてその蛍光体本体粒子の表面に、MOCVD法によりZnS:Ag, Al蛍光体薄膜の形成を行った。第3図に本実施例で用いた表面被覆装置の概念図を示す。この表面被覆装置は、準備室で粉末を保持するための治具31に核となる蛍光体粒子本体32を充填し、気相合成室33に治具31を導入する。矢37は治具31の導入、取り出しの方向を示す。そして気相合成室33を真空排気装置で排気するか不活性ガスにより十分にガス置換できる構造となっている。さらに、治具31あるいは核となる蛍光体32の温度を測定するために温度測定子34を有している。また核となる蛍光体粒子本体32を加熱するため、気相合成室33に加熱源35も有する。気相合成は、原料ガスをガスノズル36から導入し行う構造となっている。表面被覆中には、粒子を保持している治具31を外部から矢38のように回転させることで、蛍光体粉末同志の接触による被覆薄膜の不均一性をなくした。但し、薄膜形成中に核となる蛍光体本体へ動きを与えることができれば、回転以外の如何なる方法でも十分な効果が得られる。また、薄膜形成は他の物理蒸着法でも可能である。また動きを与えなくてもその効果はある程度期待できる。

まず、六方晶ZnS:Ag, Al蛍光体粒子約100gを第3図に示す石英製の回転治具31に充填し、薄膜形成を行う気相合成室33にこの回転治具31を搬送する。その後、適当な真空度まで気相合成室33を真空排気する。本実施例では、約 $1 \times 10^{-4}$  Paまで排気した。そ

の後、試料の形成温度を加熱源 35 で 350℃まで加熱保持した。そして気相合成室 33 にガスノズル 36 から原料ガスを導入し、蛍光体粒子本体の表面への蛍光体薄膜の形成を開始した。亜鉛および硫黄の原料ガスとしては、それぞれジエチル亜鉛と硫化水素を用いた。ここで、硫化水素はキャリアガスを水素として、水素ベースで 1% に希釈したものを  
5 用いた。また、銀およびアルミニウムの原料は、塩化銀とトリイソブチルアルミをそれぞれ用いた。各原料は、キャリアガスに水素を用いてほぼ同時に気相合成室 33 に導入し、薄膜形成速度を約  $1.5 \mu\text{m/h}$  で 2 時間の成長を行った。成長終了後、各原料を停止し、真空排気しながら形成温度を下げてから試料を取り出した。薄膜被覆後の粉末中の Ag 濃度は、初期の濃度と同じ ZnS 1 g あたり 500 ppm であり、被  
10 覆した薄膜中の Ag 濃度もほぼ同一の値が添加されていることがわかった。得られた表面被覆蛍光体の構造は、第 4 図に示すような断面構造を有する。核となる蛍光体として六方晶 ZnS 蛍光体粒子 41 があり、その表面上に被覆薄膜として ZnS : Ag, Al 薄膜蛍光体 42 が約  $3 \mu\text{m}$   
15 m の膜厚で形成されている。これら表面被覆蛍光体の平均粒子径は、約  $1.7 \mu\text{m}$  となっていた。

また、これら蛍光体の結晶特性を確認するために、熱発光スペクトルによる欠陥準位の評価を行った。本実施例の表面被覆蛍光体の熱発光スペクトルを測定した結果を第 5 図に示す。この測定は、紫外線励起で  
20 キャリアを作り、すべてのトラップを埋めてから、室温から 650 K ( $377^\circ\text{C}$ ) まで試料温度を約  $6 \text{ K/分}$  で上げながら行った。温度上昇によりトラップから電子・正孔が放出され、発光を生じる。従来例となる処理前の六方晶 ZnS : Ag, Al 蛍光体の熱発光スペクトル 51 は、室  
25 温近辺 330 K ( $57^\circ\text{C}$ ) 付近にピークを有し、さらに 450 ( $177^\circ\text{C}$ ) から 500 K ( $227^\circ\text{C}$ ) に掛けてほぼ同等の強度を持つピーク

を有している。これに対し、本実施例による表面被覆蛍光体の熱発光スペクトル52では、室温付近のピーク以外に同等の強度を有する他のピークを観測することができない。このように、従来の熱発光スペクトル51で観測された強いピーク（450K以上）は、この表面被覆によりその強度を室温付近のピークに対し1/4以下に低減できることがわかった。これにより、蛍光体の発光効率および電流特性を改善できた。

また、本実施例で用いた被覆薄膜であるZnS:Ag, Al薄膜蛍光体42は、核となる蛍光体である六方晶ZnS:Ag, Al蛍光体粒子41の発光スペクトルとほぼ重なるため実用上で色調の変化などの問題を

## 実施例2

次に、実施例1と同様に六方晶ZnS:Ag, Al蛍光体を蛍光体粒子本体に用いて、粒子表面被覆用の蛍光体薄膜として不純物を添加しないZnSとし、そのMOCVD法による形成のための条件のうちSとZnの原料供給比を変化させて、表面被覆蛍光体を作製した。原料供給比S/Znは、0.5、1.0、2.0、5.0とし蛍光体薄膜を形成した。用いた原料は、実施例1と同様である。それぞれの薄膜形成の時間は、いずれも1時間である。この時の形成温度は、350℃である。

次に、それぞれの条件での表面被覆蛍光体の結晶特性を確認するために、実施例1と同様に熱発光スペクトルによる欠陥準位の評価を行った。この測定は、実施例1と同様に紫外線励起の後に室温から650Kまで試料温度を約6K/分で上げながら行った。従来例となる被覆膜形成処理前の六方晶ZnS:Ag, Al蛍光体の熱発光スペクトルは、室温近辺330K付近にピークを有し、さらに370K（約100℃）以上特に450から500Kにかけてほぼ同等の強度を持つピークを有している。これに対し、本実施例による各々の表面被覆蛍光体の熱発光スペク

トルでは、室温付近のピーク以外に同等の強度を有する他のピークを観測することができない。このように、従来の熱発光スペクトルで観測された強いピーク（450 K以上）はいずれの表面被覆条件でもその強度を室温付近のピークに対し1/3以下に低減できることがわかった。但し、その低減は表面被覆蛍光体中のS成分が増えると顕著に現れている。またこれら本実施例の蛍光体では、蛍光体の発光効率が約20%以上改善されている。また実験結果から、SあるいはZnなどの単元素膜の形成でもその効果が認められた。

また、本実施例で用いた被覆薄膜であるZnS蛍光体薄膜は、蛍光体本体である六方晶ZnS:Ag, Al蛍光体粒子の発光スペクトルに対して、紫外領域にのみ発光帯を有するため、可視領域特に青色発光成分を有する六方晶ZnS:Ag, Al蛍光体粒子への色調の変化など実用上での問題を生じることはない。

また、薄膜被覆処理を施す際の形成温度についても検討した。形成温度としては、ZnSの場合で合成温度として用いられている900℃以上の温度では、逆に発光効率が低下し十分な効果が得られなかった。そこで、ZnSの合成温度以下で薄膜被覆処理をすることが有効と考えられる。また形成温度でのZnSの安定性から、さらに薄膜形成が容易な温度であることから600℃以下の被覆薄膜形成温度が最も良好な特性が得られた。

本実施例において、表面薄膜形成前の蛍光体粒子本体の直径は約10 μm、表面被覆層の厚さは1.5 μmである。

### 実施例3

次に、実施例1と同様な蛍光体合成手順で合成温度を900℃とし得られた立方晶ZnS:Ag, Al蛍光体を蛍光体粒子本体に用いて、蛍光体薄膜としてZnS:Ag, Al薄膜、不純物を添加しないZnS薄



膜としMOCVD法で表面被覆蛍光体を作製した。原料供給比S/Znは2.0とし、用いた原料は実施例1と同様である。それぞれの薄膜形成の時間は、いずれも1時間である。この時の形成温度は、350℃である。蛍光体粒子本体の直径は8  $\mu$ m、表面被覆層の厚さは1.5  $\mu$ mである。

本実施例の各々の表面被覆蛍光体の電流特性を測定した結果を第6図に示す。第6図には従来例として、被覆処理前の立方晶ZnS蛍光体の電流特性61も同様に示した。ZnS:Ag, Al表面被覆蛍光体の電流特性62およびZnS表面被覆蛍光体の電流特性63は、全電流領域で被覆処理前のZnS蛍光体の特性61を超えている。特に、ZnS:Ag, Al表面被覆蛍光体の電流特性62は低電流領域では優れた特性を有している。次に、これら蛍光体を用いた投射型陰極線管について、発光エネルギー効率の電流係数 $\gamma$ を測定した。ここで電流係数 $\gamma$ とは、ある電流密度領域において発光エネルギー効率（量子効率）が電流密度の $\gamma$ 乗に比例すると近似したときの $\gamma$ の値を指し、1に近いほど特性が良いことを表す。ここでは照射電流密度が15~150  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>の範囲で照射電流密度と発光強度の関係について測定した結果を両対数プロットで直線近似して得られた値を示している。従来法による立方晶ZnS蛍光体の $\gamma$ 値は、低電流域（15  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>）で0.7、高電流域（150  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>）で0.65であった。これに対し、表面被覆蛍光体では、それぞれ0.85、0.80（ZnS:Ag, Al被覆）と0.75、0.7（ZnS被覆）へと改善が顕著に観測された。以上の結果で明らかなように、立方晶ZnS蛍光体への表面被覆により、電流係数 $\gamma$ 値が向上するという利点を生じる。このため、これら表面被覆蛍光体を投射型陰極線管のような高電流照射の条件下で使用する蛍光膜に用いることで、高電流領域での輝度の低下を抑制し、更に輝度飽和による解

像度の低下も抑制することができる。

またここで蛍光体薄膜として用いた  $ZnS:Ag, Al$  薄膜自体の電流特性 64 を第 6 図に同様に示している。この電流特性 64 は、低電流領域から高電流領域にかけて電流係数  $\gamma$  がほぼ 1 の特性を持っている。

- 5   このような特性を有する被覆薄膜を、核となる蛍光体粒子本体の表面上に形成することで、顕著な蛍光体の発光効率および電流特性の改善が可能であることがわかった。

#### 実施例 4

- 次に、実施例 2 と同様に六方晶  $ZnS$  蛍光体を蛍光体粒子本体に用い  
10   て、その構成元素である硫黄 (S)、と亜鉛 (Zn) の単元素薄膜として MOCVD 法で蛍光体粒子上に形成した。用いた原料は、実施例 1 で用いた S、Zn 原料と同じものである。また、これら原料以外でも同様に用いることは可能である。それぞれの薄膜形成の時間は、いずれも 30 分である。この時の形成温度は、450℃である。蛍光体粒子本体の  
15   直径は 10  $\mu m$ 、表面被覆層の厚さは 1  $\mu m$  である。

- 次に、それぞれの条件での表面被覆蛍光体の結晶特性を確認するため  
に、実施例 1 と同様に熱発光スペクトルによる欠陥準位の評価を行った。  
この測定は、紫外線励起の後に室温から 650 K まで試料温度を約 6 K  
/分で上げながら行った。従来例となる被覆膜形成処理前の六方晶  $Zn$   
20    $S:Ag, Al$  蛍光体の熱発光スペクトルは、室温付近 330 K 付近にピークを有し、さらに 370 K (約 100℃) 以上特に 450 から 500 K にかけてほぼ同等の強度を持つピークを有している。これに対し、  
本実施例による各々の表面被覆蛍光体の熱発光スペクトルでは、室温付  
近のピークに対し高温側の他のピークの強度が低減していた。特に、硫  
25   黄薄膜で被覆した蛍光体では、高温側のピークが観測されなかった。こ  
のように、従来の熱発光スペクトルで観測された強いピーク (450 K

以上) はこれらの表面被覆条件でもその強度を室温付近のピークに対し  
1 / 3 以下に低減できることがわかった。またこれら蛍光体では、蛍光  
体の発光効率および電流係数が約 10 % 以上改善されている。これによ  
り、蛍光体の発光効率および電流特性の改善が、発光中心となる不純物  
5 を含まない ZnS の表面被覆膜の形成のみでなく、S あるいは Zn など  
の単元素膜の表面被覆膜形成でもその効果があることがわかった。また  
この結果から明らかなように、化学量論組成からはズレた組成の ZnS  
膜でも効果があると言える。

#### 実施例 5

- 10 本実施例では、蛍光体粒子本体の合成後、この蛍光体粒子からなる薄  
膜を基板上に形成することにより蛍光体本体膜として、さらにこの基板  
上の蛍光体本体膜に MOCVD 法を用いて ZnS : Cu, Al からなる  
蛍光体薄膜で各蛍光体粒子の表面被覆を試みた。原料ガスは蛍光体粒子  
本体間に滲透する。ここで用いた蛍光体は、ZnS にドナーとして Al  
15 とアクセプタとして Cu を添加した緑色発光の ZnS : Cu, Al 蛍光  
体で、平均粒径が約 6  $\mu\text{m}$  である。この蛍光体本体の表面に、MOCV  
D 法により ZnS : Cu, Al 薄膜を約 0.5  $\mu\text{m}$  形成し表面被覆蛍光  
体を作製した。

- 20 蛍光体本体である ZnS : Cu, Al 蛍光体を蒸留水に分散させたの  
ち十分に攪拌混合して蛍光体分散液を得た。この分散液を用いて、ケイ  
酸カリウムを用いた凝集沈降法により Ni メッキ銅基板上への塗布を行  
ない、約 5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  の膜厚の蛍光膜を形成した。この蛍光膜を基板温度  
350 °C に加熱した状態で、薄膜の形成速度を 0.5  $\mu\text{m}/\text{時間}$  で表面  
被覆を行った。ここでは照射電流密度が 1 ~ 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  の範囲で測  
25 定した結果から、ほぼ直視型陰極線管での電流係数  $\gamma$  の測定を行った。  
このときの電流係数  $\gamma$  は、被覆処理前で 0.65、表面被覆蛍光体で 0.

70であった。このため、これら表面被覆蛍光体を直視型陰極線管のような低電流照射の条件下で使用する蛍光膜に用いることでも、輝度飽和を低減することが可能であることが明らかとなった。ここで用いた発光中心Cu-A1ペアの代りに、他のアクセプタとドナーの組合せを用いることも可能である。

#### 実施例6

本実施例では、従来の蛍光体粒子本体の合成段階から蛍光体に動きを与え、さらに蛍光体粒子の合成の終了と同時に蛍光体薄膜の形成を行った。蛍光体粒子の合成温度は1200℃で、直径8μm以下の小粒子形成を試みた。ここで用いた蛍光体は、ZnSにドナーとしてAlとアクセプタとしてAgを添加した青色発光のZnS:Ag, Al蛍光体で、この蛍光体粒子本体の表面に、MOCVD法によりZnS:Ag, Al薄膜を約1μm形成し表面被覆蛍光体を作製した。

以下に本実施例で用いた蛍光体の製造方法を説明する。まず1μm程度の粒径を有するZnS粉末に付活剤Agの原料としてAgの硝酸塩をZnS母体1gに対してAgとして600μgとし、共付活剤AlとしてのAlの硝酸塩はAg添加量に対して原子数比で2.0倍とした。こうして得られた蛍光体原料混合物を硫化雰囲気中で合成する。ここでは硫化水素ガスを用いて、合成時間を2時間とし合成した。このとき、合成温度を1200℃とし六方晶ZnS蛍光体粒子を得るように設定した。本実施例では、合成中の蛍光体間の接触を低減するために常に蛍光体を保持している治具を回転させて合成を行った。本実施例では、こうして得られた蛍光体粒子本体を表面被覆蛍光体の核としてその蛍光体粒子本体の表面に、MOCVD法によりZnS:Ag, Al薄膜の形成を行った。本実施例では、合成終了に続き薄膜被覆を連続して行った。蛍光体の合成から薄膜被覆までは、第3図に示す実施例1の表面被覆装置で行

った。また反応ガスの導入は、1200℃の温度から薄膜被覆を行う温度600℃以下になるまで連続して行った。ここでは、被覆用薄膜の形成温度を400℃に保持して形成時間は1時間として行った。

このような手順で合成した表面被覆蛍光体の平均粒子径は、回転数が  
5 0.5rpmのとき8μm、回転数が50rpmのとき5μmと、従来の静置による合成の粒径13μmに対し約1/2以下の小粒子化が可能である。但し、合成時から薄膜形成中に核となる蛍光体粒子へ動きを与えることができれば、回転以外の如何なる方法でも蛍光体の小粒子化は  
10 可能である。また、融剤などで小粒子の蛍光体を合成した後に、薄膜被覆を行うことも有効である。

また、これら蛍光体の結晶特性を確認するために、熱発光スペクトルによる欠陥準位の評価を行った。従来の小粒子蛍光体では、370K以上  
15 強い熱発光ピークが現れる。これに対し、本実施例の5μmおよび8μmの粒径を持つ表面被覆蛍光体の熱発光スペクトルにおいて、このような高温のピークはすべてその強度が弱くなっていることがわかった。

次に、これら蛍光体を用いて第7図に示す構造の7インチの投射型陰極線管の蛍光膜スクリーン72を作製し、その解像度の実球試験を行った。蛍光膜スクリーン72は、以下のような手順で形成し、実施例4と同様にして調製した混合蛍光体分散液を用いて、ケイ酸カリウムを用い  
20 た凝集沈降法によりファンネル74付きの7インチのガラスパネル（すなわち、フェースプレート）71に塗布して、約5mg/cm<sup>2</sup>の蛍光膜72を形成した。さらにフィルミング、アルミバック73形成の工程を経たのち、照射電流(I<sub>k</sub>)0.5mAの場合のスポット径が0.11mmの性能を持つ電子銃76をネック75に取り付け、投射型陰極線管を作製した。この陰極線管に、加速電圧30kV、照射電流0.5mA、  
25 照射面積102×76mm<sup>2</sup>の条件で電子線を照射して、輝度および解像

度の測定を行った。このときの輝度は表面被覆のない  $8\mu\text{m}$  粒径の立方晶  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体を用いた場合に対して、 $5\mu\text{m}$  粒径の  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  表面被覆蛍光体で  $100\%$ 、 $8\mu\text{m}$  粒径の  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  表面被覆蛍光体で  $115\%$  と改善された。これは、輝度飽和の改善による輝度の向上と考えられる。また解像度は、電子線径が  $0.11\text{mm}$  の場合、従来では発光スポット径が  $0.18\text{mm}$  まで広がるのに対し、本実施例の  $5\mu\text{m}$  粒径 (膜厚  $15\sim18\mu\text{m}$ ) および  $8\mu\text{m}$  粒径 (膜厚  $25\sim28\mu\text{m}$ ) の  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  表面被覆蛍光体では発光スポット径がそれぞれ  $0.13\text{mm}$ 、 $0.17\text{mm}$  まで縮小することができる。

これも、蛍光体の小粒子化と輝度飽和による解像度劣化が低減したことによるものと考えられる。なお、蛍光体膜厚は蛍光体粒子径の3倍位にする事が多い。従来の小粒子蛍光体では、輝度の低下が顕著であったが、以上のような本実施例の表面被覆蛍光体により、高輝度で低輝度飽和の蛍光体を提供し、高解像度の陰極線管を実現することができた。これからのHDTV用の蛍光膜としては、発光スポット径が  $0.17\text{mm}$  以下、好ましくは  $0.15\text{mm}$  以下の解像度を実現する必要がある、本実施例によれば  $8\mu\text{m}$  の粒径、更には  $6\mu\text{m}$  の粒径の蛍光体で上記解像度を実現することができる。但し現在の蛍光膜形成技術では、基板上に均一な蛍光膜を得る膜厚として  $10\mu\text{m}$  程度が限界である。しかし、膜厚をよりゼロに近付ける技術があれば、より高解像度化が可能となる。

#### 実施例7

本実施例では、蛍光体粒子本体として  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}$  および  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$  などを用いて、各蛍光体粒子本体の表面上への酸化物の被覆層の形成による表面被覆を試みた。ここでは、表面被覆のため薄膜形成法としてスパッタリング法を用いた。

本実施例で使用したスパッタリング装置の概略を第10図に示す。対

向電極101を横置きとし、ターゲット102を設置する。蛍光体本体となる蛍光体粒子103を石英製の治具104中に充填し、上部にキャップ105を取り付けた。この治具104の下部には、蛍光体粒子103が通り抜けできない程度のフィルタ106を取り付け、キャップ105にはガスの通り道となる穴を設け、そこにフィルタを取り付けた。石英製治具104は、外部からガス（例えばアルゴン）を導入し蛍光体粒子103を浮遊させることができる構造とした。ガスの導入では、ガス圧、流量を制御し流速を調整できる配管構造とした。核となる蛍光体粒子本体103は、石英製の治具104の中で適当な動きを不活性ガスあるいは酸素ガスにより与えられる。スパッタリングターゲット102には、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ および $SiO_2$ を準備した。そして、核となる蛍光体粒子本体103それぞれに合わせてターゲット102を交換した。ターゲット102からスパッタリングで飛び出した活性元素は、石英中で浮遊する蛍光体粒子103に衝突し適当な薄膜をその表面上に形成していく。そして、蛍光体粒子103はガス圧により動きながら均一な薄膜被覆を形成する。

第10図において、107はガス導入部、108は真空排気ポートである。

本実施例において、被覆層被着前の蛍光体粒子の直径は約 $8\mu m$ 、被覆層の厚さは $1\mu m$ とした。

こうして得られた表面被覆蛍光体は、それぞれ $Y_2O_3$ :Eu蛍光体粒子本体表面上に $Y_2O_3$ 薄膜、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ :Tb蛍光体表面上に $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ の均一混合薄膜および $Y_2SiO_5$ :Tb蛍光体表面上に $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ の均一混合薄膜を形成した構造である。均一混合膜を形成する場合は各酸化物の混合物をターゲットにした。これらの蛍光体は、すべて2~4%の輝度飽和の改善が観測された。ま

た、他の蛍光体材料でもその成分の中に薄膜プロセスで形成できる分子を含んでいれば、どのような蛍光体材料へも本発明を適用することができる。

#### 実施例 8

- 5      本実施例では、蛍光体粒子本体として  $ZnS : Cu, Al$  および  $ZnS : Ag, Al$  を用いて、各蛍光体粒子表面上へ低抵抗化された（すなわち電気伝導性である）同種の蛍光体薄膜の形成による表面被覆を試みた。ここでは、表面被覆のため薄膜形成法として実施例 7 と同様にスパッタリング法を用いた。スパッタリングターゲットには、 $ZnS : Al$
- 10      を準備した。そして、核となる蛍光体粒子本体を、それぞれ材質別に石英製治具に充填し、その中で浮遊する蛍光体粒子に、ターゲットからスパッタリングで飛び出した活性元素を衝突させ適当な薄膜をその表面上に形成させた。そして、蛍光体粒子はガス圧により動きながら均一な薄膜被覆を形成する。 $ZnS : Al$  は  $M\Omega$  オーダの抵抗値の  $ZnS$  より 1
- 15      桁乃至 2 桁低い  $100K\Omega$  位の面抵抗値を有する。また、本実施例では、表面被覆層形成前の蛍光体粒子の直径は  $5\mu m$ 、表面被覆層の厚さは  $0.5\mu m$  とした。

- こうして得られた表面被覆蛍光体は、それぞれ  $ZnS : Cu, Al$  蛍光体表面上に  $ZnS : Al$  薄膜、および  $ZnS : Ag, Al$  蛍光体表面上に  $ZnS : Al$  薄膜を有する構造である。これら蛍光体は、これまで
- 20      示した高電圧で加速された電子に限らず、 $5kV$  以下の電子線でも十分な輝度と輝度飽和の改善が観測された。そこで、これら表面被覆蛍光体を用いて低抵抗値の蛍光膜が好ましい粉末型のエレクトロルミネッセンス (EL) 素子と蛍光表示管の蛍光膜としての適用を試みた。粉末 EL
- 25      では、ガラス基板上に透明電極を形成した後この  $ZnS : Cu, Al$  表面被覆蛍光体を含んだ有機バインダーを均一に塗布し乾燥させた。その



後、金属電極としてAl薄膜を形成し電極間に電圧を印加した。これにより、緑色のEL発光を観測することができた。特に、寿命安定性に優れ1万時間以上の半減期を有していることが確認できた。また、同様に蛍光表示管用の蛍光膜として、ZnS:Ag, Al表面被覆低抵抗蛍光体

5 体を適用した。これでは、従来問題となる硫黄成分の脱離によるカソードの劣化が低減され、安定性に優れた青色発光が得られた。このように自ら光を提供する発光型の表示装置への蛍光膜あるいは活性層として本発明による表面被覆蛍光体の一部を適用することは有効である。

#### 実施例9

10 第2図に本実施例による表面被覆蛍光体の二重被覆構造の断面図を示す。第1図に示した表面被覆蛍光体（蛍光体粒子本体21の表面を被覆層22で被覆した蛍光体）の表面上に、更に非発光性薄膜23を形成し、励起源に対する耐性をより良くすることができる。これら構造により、輝度および電流係数の低下を防ぐことができ、表面被覆蛍光体の更なる

15 寿命向上と信頼性の高い陰極線管、表示装置、を実現することができる。

二重被覆層の内側層は、これ迄に述べて来た被覆層を用いればよく、外側層は酸化膜のような非発光性薄膜にすることが一般的だが、内側層より高エネルギーの発光スペクトルの材料を用いてもよい。

本実施例では、実施例1で形成した表面被覆蛍光体へさらに励起源に

20 対する耐性の高い被覆薄膜を再被覆することで、二重表面被覆蛍光体の形成をMOCVD法により試みた。ここで用いた核となる蛍光体粒子本体は、第4図に示すZnS:Ag, Al蛍光体粒子41であり、その表面上にZnS:Ag, Alからなる被覆用蛍光体薄膜42を形成して表面被覆蛍光体とした。すなわち、粒径8 $\mu$ mのZnS:Ag, Al蛍光体粒子表面上にZnS:Ag, Al被覆薄膜を約1 $\mu$ m形成した。さら

25 にこの表面上に二層目の表面被覆薄膜としてSiO<sub>2</sub>薄膜を約0.2 $\mu$

mの厚さにスパッタリング法で形成し、二重表面被覆蛍光体を作製した。

この蛍光体を蒸留水に分散させたのち十分に攪拌混合して蛍光体分散液を得た。この分散液を用いて、ケイ酸カリウムを用いた凝集沈降法によりNiメッキ銅基板上への塗布を行い、約5 mg/cm<sup>2</sup>の膜厚の蛍光膜を形成した。この蛍光膜を基板温度300℃に加熱した状態で1×1 cm<sup>2</sup>の範囲に300 μAの電子線を30分照射して、輝度維持率（照射前後の輝度比）の測定を行った。このときの輝度維持率は、0.90であった。これは、表面被覆膜の全く設けられていない従来の値0.85に対して十分に改善された値となっている。また表面被覆層が一層の表面被覆蛍光体の輝度維持率0.88よりも改善されている。このように、二重表面被覆蛍光体により、励起源に対する耐性がかなり向上していることを示している。

以上の実施例より明らかなように、従来の蛍光体および小粒子蛍光体に本発明による表面被覆技術を適用することで、電流係数が向上した蛍光体を得ることができ、さらに表示素子の寿命特性を向上することができる。特に、陰極線管では輝度の向上と解像度の向上が両立できる蛍光体を実現することができた。

#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、電流係数0.7以上、さらに0.85以上と輝度飽和の少なく寿命特性に優れた蛍光体、特に青色蛍光体を蛍光膜として備えた陰極線管を提供できるため、HDTVに対応できる解像度を有し、明るくて信頼性の高いカラーTV受像機を実現することができる。さらにこの蛍光体は、低速電子線、紫外線あるいは電界による励起を利用した他の表示装置にも適用できるため、寿命および輝度の優れた自発光表示装置を提供できる。

## 請求の範囲

1. 蛍光体粒子からなる粉末状蛍光体において、該蛍光体粒子は蛍光体粒子本体（11、21、41）と、該蛍光体粒子本体の表面を被覆している被覆層（12、22、42）からなり、該被覆層（12、22、42）が i) 該蛍光体粒子本体（11、21、41）と同じ材料、ii) 母体材料が該蛍光体粒子本体の母体材料と同じで且つ該蛍光体粒子本体に添加されている付活剤および共付活剤からなる群より選択された1添加剤を含む材料、iii) 該蛍光体粒子本体の母体材料と同じ材料、および
- 10 iv) 該蛍光体粒子本体の母体材料を構成する少なくとも1元素からなり且つこの母体材料とは異なる材料、からなる群より選択した1材料からなることを特徴とする蛍光体。
2. 請求項1において、上記被覆層（22）の外側に、さらに高耐性膜（23）を被覆していることを特徴とする蛍光体。
- 15 3. 請求項1において、上記被覆層（12、42）が電気伝導性材料からなることを特徴とする蛍光体。
4. 請求項1において、上記蛍光体粒子本体（11、21、41）の発光スペクトルの主波長が上記被覆層（12、22、42）の発光スペクトルの主波長より長いことを特徴とする蛍光体。
- 20 5. 請求項1において、上記蛍光体粒子本体（11、21、41）中の発光中心の濃度が、上記被覆層（12、22、42）中の発光中心の濃度以上であることを特徴とする蛍光体。
6. 請求項1において、上記蛍光体粒子本体（11、21、41）がZnS系蛍光体からなることを特徴とする蛍光体。
- 25 7. 請求項1において、上記蛍光体粒子本体（11、21、41）が希土類元素酸化物系蛍光体からなることを特徴とする蛍光体。

8. 請求項2において、上記高耐性膜(23)が非発光性薄膜であることを特徴とする蛍光体。

9. 請求項2において、上記高耐性膜(23)が酸化膜であることを特徴とする蛍光体。

5 10. 請求項6において、上記ZnS系蛍光体は、Cu、Ag、Au、NaおよびKからなる群より選択した少なくとも1アクセプタ元素および/もしくは、

A1、Ga、In、Cl、IおよびBrからなる群より選択した少なくとも1ドナー元素を含むことを特徴とする蛍光体。

10 11. 請求項6において、上記被覆層(12、22、42)の厚さが5 $\mu$ m以下であることを特徴とする蛍光体。

12. 請求項6において、上記被覆層(12、22、42)の厚さが1.5 $\mu$ m以下であることを特徴とする蛍光体。

15 13. 請求項6において、上記被覆層(12、22、42)の厚さが0.5 $\mu$ m以下であることを特徴とする蛍光体。

14. 請求項6において、上記蛍光体粒子の平均粒子径が8 $\mu$ m以下であることを特徴とする蛍光体。

15. 請求項6において、上記蛍光体粒子の平均粒子径が5 $\mu$ m以下であることを特徴とする蛍光体。

20 16. 請求項6において、上記蛍光体粒子本体(11、21、41)に発光中心として付活したドナーとアクセプタペアの発光ピーク波長をモニター波長とし、紫外線励起で室温から測定した熱発光スペクトルにおける100℃以上の熱発光強度は室温付近に現れる最初のピーク強度の1/3以下であり、かつ加速電圧25kV以上の条件で電流密度15  
25  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>の電子線を照射して測定した発光エネルギー効率の電流係数の値が0.75以上であることを特徴とする蛍光体。

17. 請求項6において、上記蛍光体粒子本体(11、21、41)に発光中心として付活したドナーとアクセプタペアの発光ピーク波長をモニター波長とし、紫外線励起で室温から測定した熱発光スペクトルにおける100℃以上の熱発光強度は室温付近に現れる最初のピーク強度の1/3以下であり、かつ加速電圧25kV以上の条件で電流密度75  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電子線を照射して測定した発光エネルギー効率の電流係数の値が0.70以上であることを特徴とする蛍光体。

18. 請求項6において、上記被覆層(12、22、42)がZnS系蛍光体からなり且つ上記蛍光体粒子本体(11、21、41)より低い温度もしくは600℃以下の温度で形成されてなることを特徴とする蛍光体。

19. 請求項7において、上記希土類元素酸化物系蛍光体は、付活剤としてEu、Tb、Tm、CeおよびMnからなる群より選択した少なくとも1元素を含むことを特徴とする蛍光体。

20. 請求項16において、上記電流係数の値が0.85以上であることを特徴とする蛍光体。

21. 請求項17において、上記電流係数の値が0.85以上であることを特徴とする蛍光体。

22. 請求項1乃至21のいずれかの項記載の蛍光体からなることを特徴とする蛍光膜(13、72)。

23. 請求項1乃至21のいずれかの項記載の蛍光体を自発発光体として有することを特徴とする表示装置。

24. 請求項1乃至21のいずれかの項記載の蛍光体を自発発光体として有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

25. 請求項1乃至21のいずれかの項記載の蛍光体を自発発光体として有することを特徴とする蛍光表示管。

26. 請求項1乃至21のいずれかの項記載の蛍光体がフェースプレート(71)上の蛍光膜スクリーン(72)を構成してなることを特徴とする陰極線管。

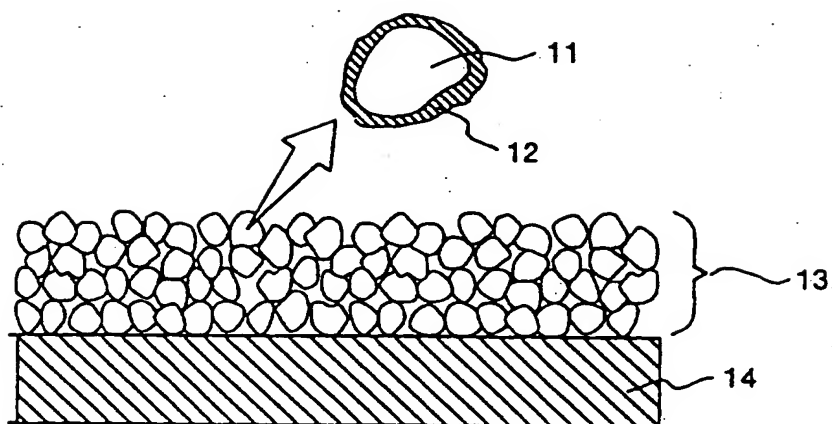
27. 請求項26において、上記蛍光膜(72)の厚さが30 $\mu$ m以下であることを特徴とする陰極線管。

28. 請求項26において、上記蛍光膜(72)の厚さが25 $\mu$ m以下であることを特徴とする陰極線管。

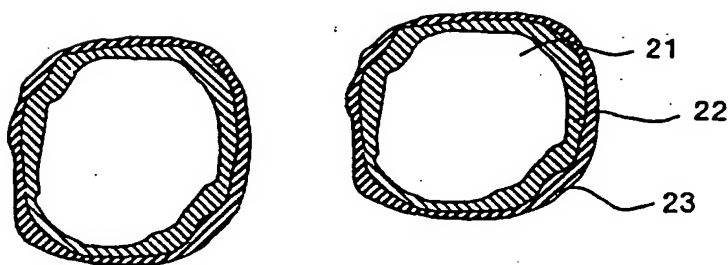
29. 請求項26において、上記蛍光膜(72)の発光スポット径が170 $\mu$ m以下であることを特徴とする陰極線管。

10 30. 請求項26において、上記蛍光膜(72)の発光スポット径が150 $\mu$ m以下であることを特徴とする陰極線管。

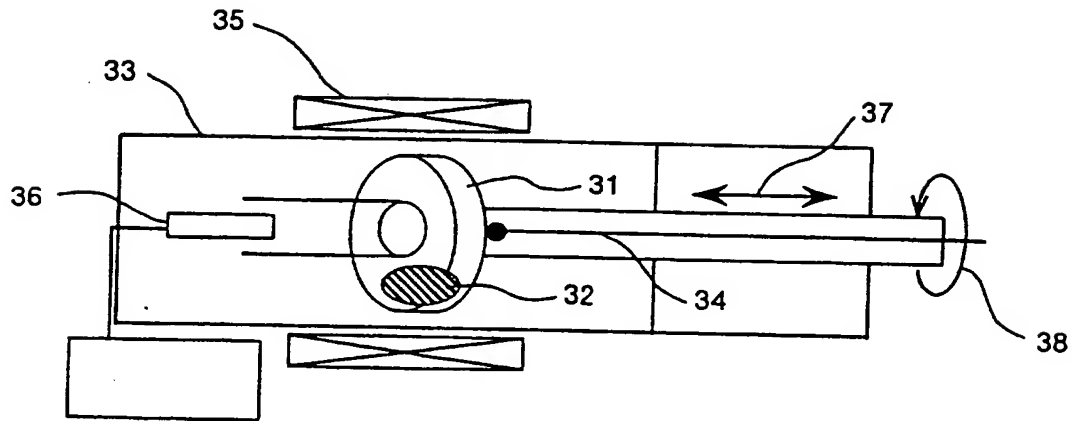
第1図



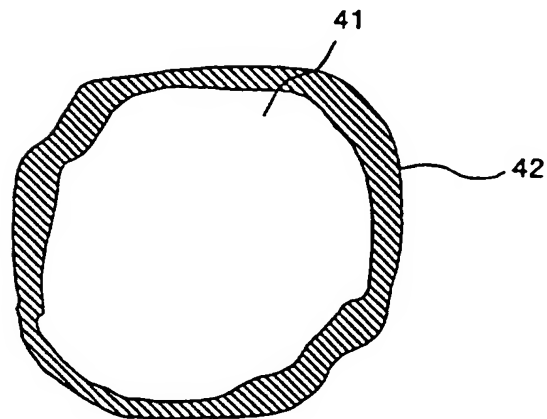
第2図



第 3 図

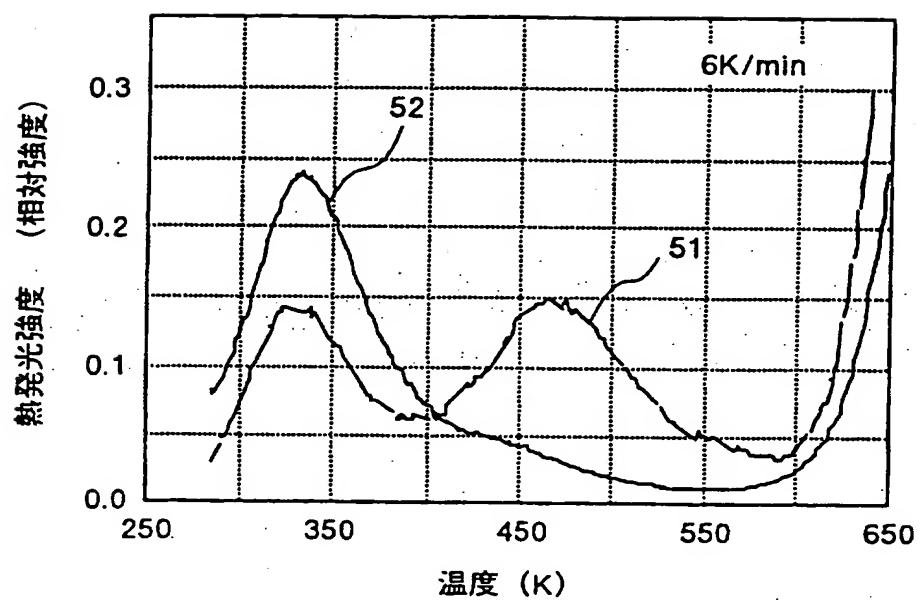


第 4 図

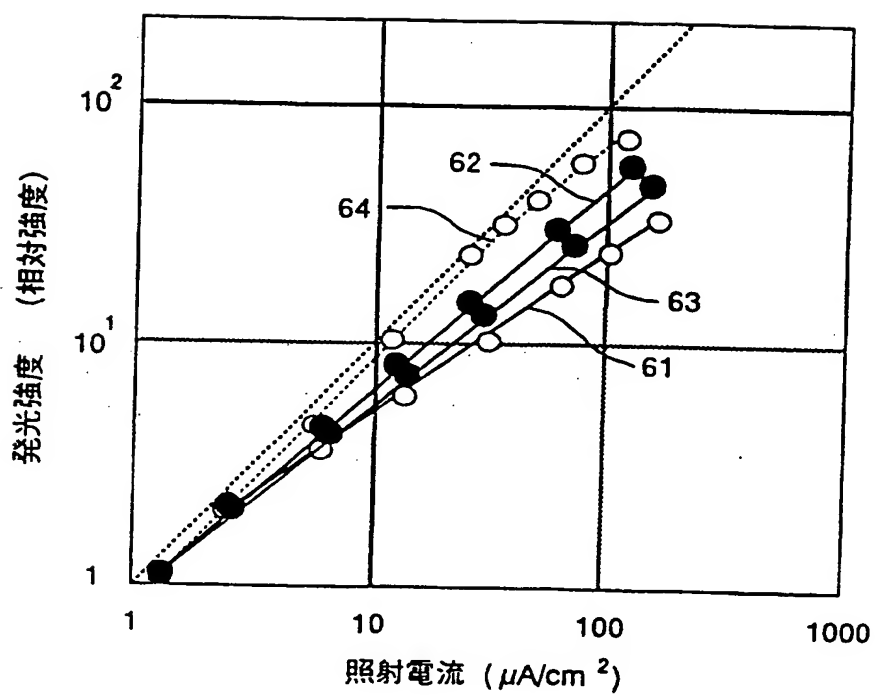




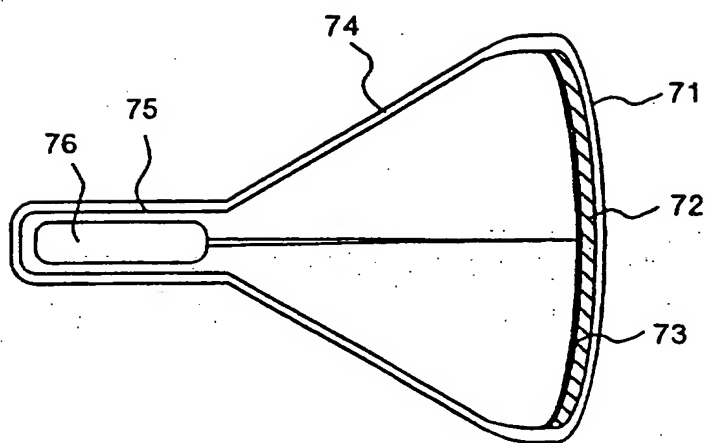
第 5 図



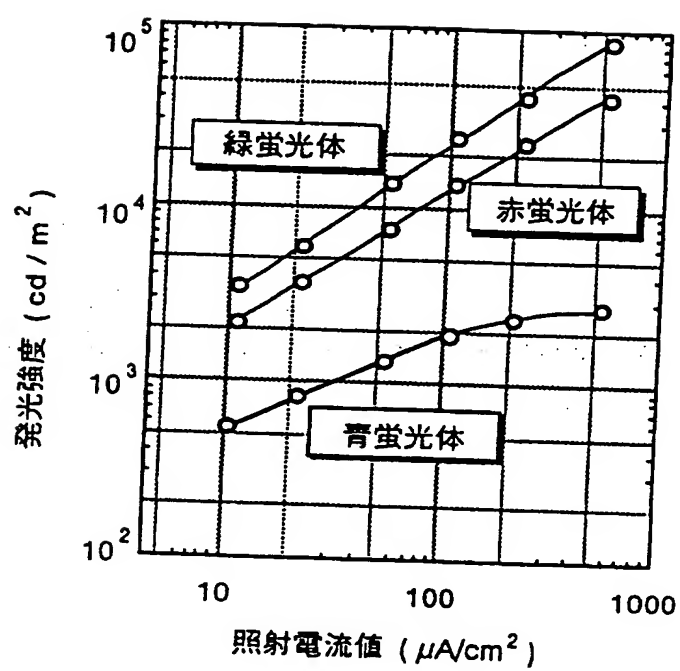
第 6 図



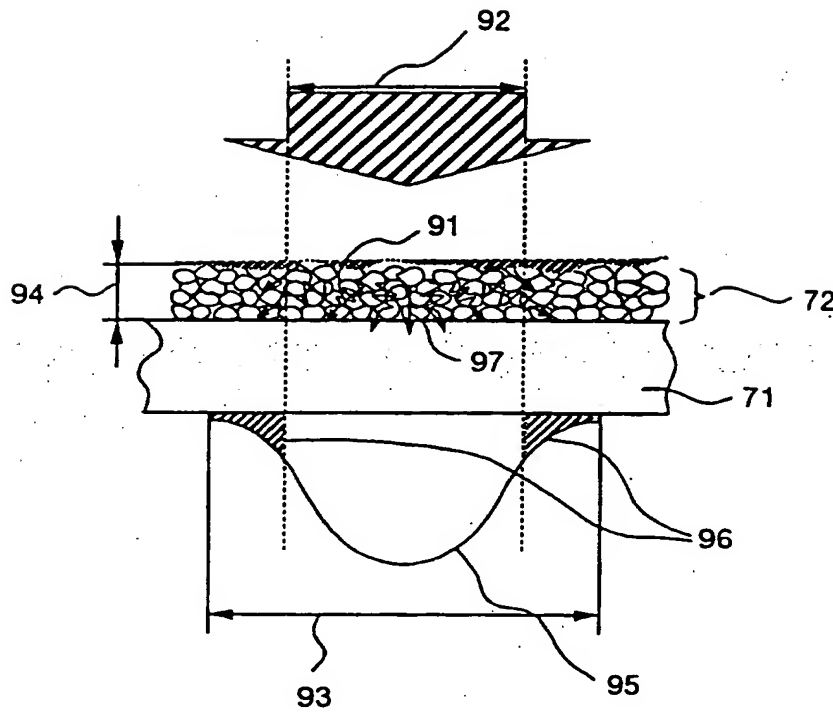
第 7 図



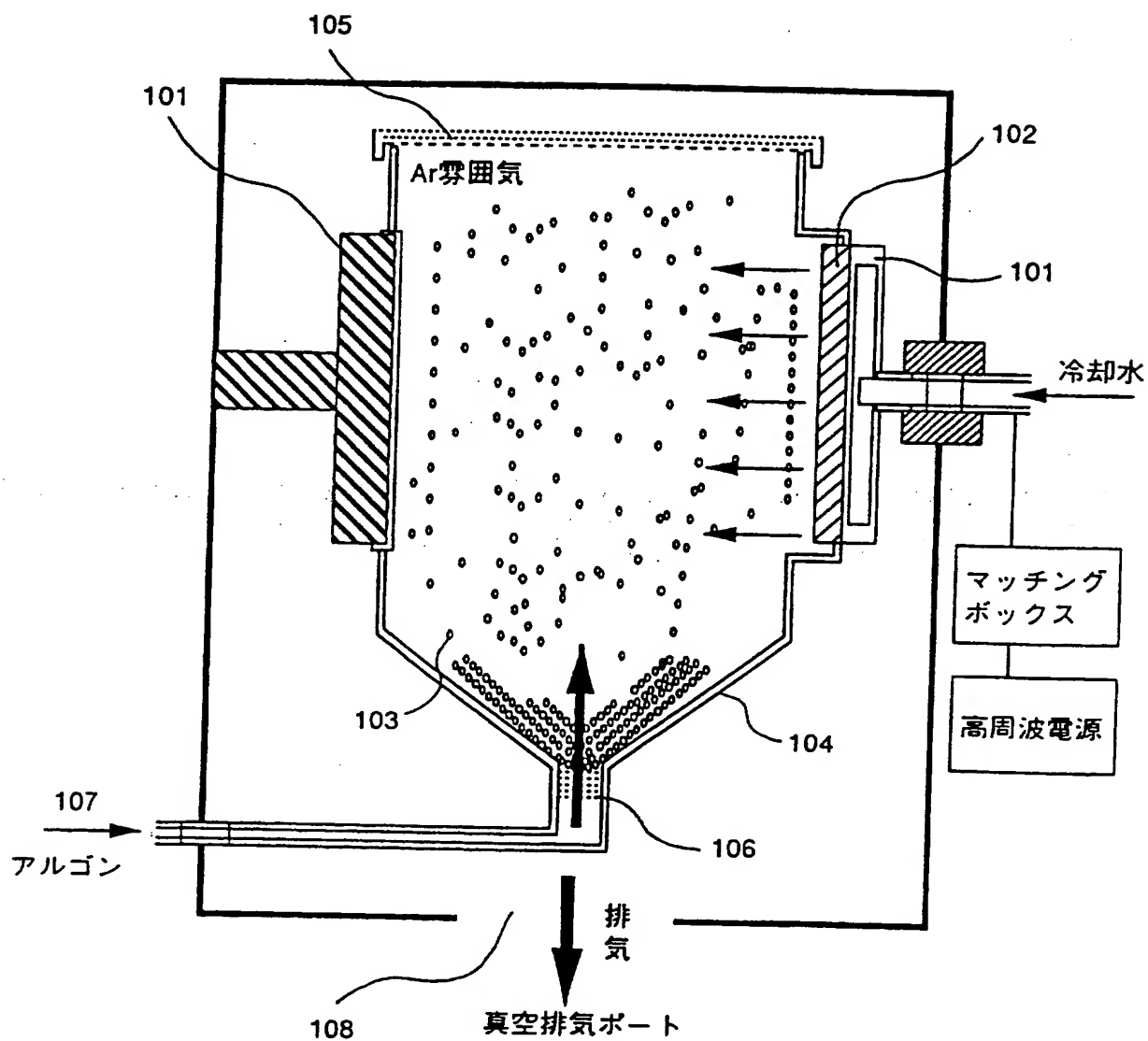
第 8 図



第 9 図



第10図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

P 95/01795

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C09K11/00, 11/08, 11/56, 11/78, G09F13/20, H01J29/20, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C09K11/00, 11/08, 11/56, 11/78, G09F13/20, H01J29/20, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 59-202284, A (Kasei Optonix, Ltd.), November 16, 1984 (16. 11. 84), Claim, line 5, lower right column, page 5, line 9, lower left column to line 4, lower right column, page 6, lines 14 to 19, upper left column, page 8	1, 4-6, 10 - 18, 20 - 23, 25 - 30
Y		2-3, 8-9, 24
X	JP, 58-213081, A (Sperry Corp.), December 10, 1983 (10. 12. 83), Claim & EP, 94201, A2 & US, 4513025, A	1, 7, 19, 22-23, 25-30 24
Y		2, 8-9, 24
Y	JP, 2-38482, A (GTE Products Corp.), February 7, 1990 (07. 02. 90), Claim, lines 1 to 19, upper left column, page 2 & DE, 3913182, A1 & US, 5244750, A	
Y	JP, 55-104384, A (Toshiba Corp.), August 9, 1980 (09. 08. 80), Claim, lines 1 to 4, lower left column, page 2	2, 8-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 28, 1995 (28. 11. 95)

Date of mailing of the international search report

December 19, 1995 (19. 12. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01.795

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	& DE, 3003699, A1 & US, 4339501, A JP, 3-33185, A (Nichia Kagaku Kogyo K.K.), February 13, 1991 (13. 02. 91), Claim, example 2, lines 4 to 12, upper left column, page 2 (Family: none)	3



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>6</sup> C09K11/00, 11/08, 11/56, 11/78, G09F13/20, H01J29/20, H05B33/14		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>6</sup> C09K11/00, 11/08, 11/56, 11/78, G09F13/20, H01J29/20, H05B33/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了た電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 59-202284, A (化成オプトニクス株式会社), 16. 11月, 1984 (16. 11. 84), 特許請求の範囲, 第5頁, 右下欄, 第5行, 第6頁, 左下欄, 第9行-右下欄, 第4行, 第8頁, 左上欄, 第14-19行 (ファミリーなし)	1, 4-6, 10-18, 20-23, 25-30 2-3, 8-9, 24
Y	JP, 58-213081, A (スベリー・コーポレーション),	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
28. 11. 95	19.12.95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 脇村 善一	4 H 9 2 8 0
	電話番号 03-3581-1101 内線	3443

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X  Y	10. 12月. 1983 (10. 12. 83), 特許請求の範囲 & EP, 94201, A2 & US, 4513025, A	1, 7, 19, 22-23, 25-30 24
Y	JP, 2-38482, A (ジー・ティー・イー・プロダクツ・ コーポレーション), 7. 2月. 1990 (07. 02. 90), 特許請求の範囲, 第2頁, 左上欄, 第1-19行 & DE, 3913182, A1 & US, 5244750, A	2, 8-9, 24
Y	JP, 55-104384, A (東京芝浦電気株式会社), 9. 8月. 1980 (09. 08. 80), 特許請求の範囲, 第2頁, 左下欄, 第1-4行 & DE, 3003699, A1 & US, 4339501, A	2, 8-9
Y	JP, 3-33185, A (日亜化学工業株式会社), 13. 2月. 1991 (13. 02. 91), 特許請求の範囲, 第2頁, 左上欄, 第4-12行, 実施例2 (ファミリーなし)	3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**